

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 06 JUN 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

102 17 477.6

Anmeldetag:

19. April 2002

Anmelder/Inhaber:DyStar Textilfarben GmbH & Co Deutsch-
land KG, Frankfurt am Main/DE**Bezeichnung:**Faserreaktive Azofarbstoffe, deren Herstellung
und ihre Verwendung**IPC:**

C 09 B 62/01

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**München, den 27. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Waasmaier

FASERREAKTIVE AZOFARBSTOFFE, DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

5

Die Erfindung liegt auf dem technischen Gebiet der faserreaktiven Azofarbstoffe.

Farbstoffmischung faserreaktiver Azofarbstoffe und deren Verwendung zum Färben von Hydroxy- und Carbonamidgruppen-haltigen Material in scharlachroten

10 bis braunroten Farbtönen sind beispielsweise aus den Dokumenten JP 8060017 WO 00/06652 und DE 19600765 A1 bekannt. Diese besitzen teilweise jedoch

gewisse anwendungstechnische Mängel, wie beispielsweise eine zu große

Abhängigkeit der Farbausbeute von wechselnden Färbeparametern im Färbeprozess, oder einen ungenügenden oder unegalen Farbaufbau auf

15 Baumwolle (ein guter Farbaufbau ergibt sich aus der Fähigkeit eines Farbstoffes, bei Anwendung erhöhter Farbstoffkonzentrationen im Färbebad die entsprechend farbstärkere Färbung zu liefern). Folge dieser Mängel können beispielsweise schlechte Reproduzierbarkeiten der erhältlichen Färbungen sein, was letztendlich die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses beeinträchtigt.

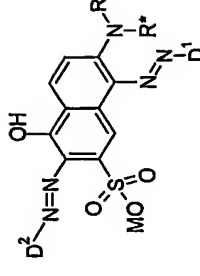
20 Infolgedessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen Reaktivfarbstoffen mit verbesserten Eigenschaften, wie hohe Substantivität bei gleichzeitig guter Auswaschbarkeit von nicht fixierten Anteilen. Sie müssen darüberhinaus auch gute färbische Ausbeuten aufweisen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen.

25

Mit der vorliegenden Erfindung wurden nunmehr Farbstoffe gefunden, die diese oben beschriebenen Eigenschaften in hohem Maße besitzen. Die neuen Farbstoffmischungen sollten sich vor allem durch hohe Fixierausbeuten und leichter Auswaschbarkeit der nicht auf der Faser fixierten Anteile auszeichnen.

30 Zudem sollten die Färbungen gute Allgemeinechtheiten, wie beispielsweise hohe Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheiten, aufweisen.

Die Erfindung betrifft somit Farbstoffe der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I)

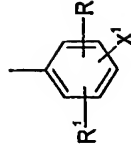


(I)

worin

5

D¹ und D² unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



(1)

bedeuten, worin

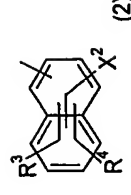
10 R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und

X¹ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO₂-Z steht, wobei

15 Z -CH=CH₂, -CH₂CH₂Z¹ oder Hydroxy bedeutet, worin

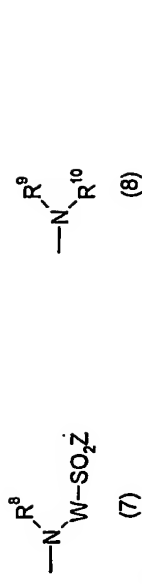
Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; oder

20 D¹ und D² unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der allgemeinen Formel (2)



(2)

Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8) bedeuten



Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl, Sulfo-(C₁-C₆)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;

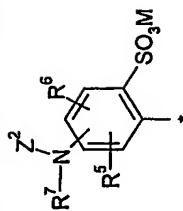
R⁹ und R¹⁰ haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R⁸, oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel -(CH₂)_j- wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ -(CH₂)₂-E-(CH₂)₂-, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, -NR¹¹ mit R¹¹ = (C₁-C₆)-Alkyl ist;

W ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C₁-C₄)-Alkylen-Arylen oder (C₂-C₆)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

Z die obengenannte Bedeutung hat; oder

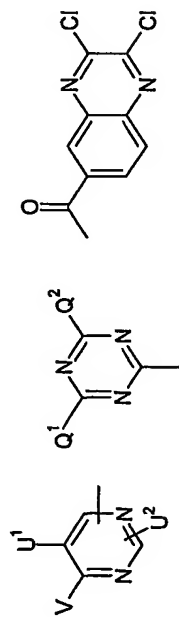
bedeuten, worin R³ und R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und eine der Bedeutungen von X¹ hat; oder

D¹ und D² sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



(3)

Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, unsubstituiertes oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenyl; und ist eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6)

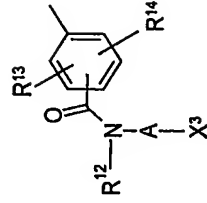


(6)

Fluor oder Chlor bedeutet; U¹, U² unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und

Q¹, Q² unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C₁-C₆)-

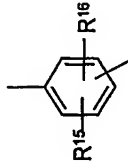
D¹ und D² stehen unabhängig voneinander für eine Gruppe der Formel (9)



5

worin

R¹² Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, Aryl oder ein substituierter Arylrest ist;
R¹³ und R¹⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und
A eine Phenylengruppe der allgemeinen Formel (10) ist

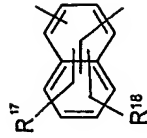


(10)

worin

R¹⁵ und R¹⁶ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

eine Naphthylengruppe der allgemeinen Formel (11)



(11)

worin

R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen bedeuten; oder

eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel (12)



worin

k eine ganze Zahl größer 1 ist und

R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und
X³ eine der Bedeutungen von X¹ hat; und

15 R, R* unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Sulfomethyl sind; und

M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet; und

20 die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) enthalten mindestens eine faserreaktive Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (6).

In den obigen allgemeinen Formeln sowie in den nachfolgenden allgemeinen Formeln können die einzelnen Formelglieder, sowohl verschiedener als auch gleicher Bezeichnung, im Rahmen ihrer Bedeutung zueinander gleiche oder voneinander verschiedene Bedeutungen haben.

Für Substituenten R stehende (C₁-C₄)-Alkylgruppen können geradkettig oder verzweigt sein und bedeuten insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sek.-Butyl und tert.-Butyl. Bevorzugt sind Methyl und Ethyl. Analoges gilt für (C₁-C₄)-Alkoxygruppen.

Für Substituenten R stehende Arylgruppen sind insbesondere die Phenylgruppe.

Eine für R⁶ bis R¹⁰ oder R¹² stehende substituierte Arylgruppe ist insbesondere eine

mit ein, zwei oder drei voneinander unabhängigen Gruppen a) Reihe (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido oder Halogen substituiertere Phenylgruppe.

Für Substituenten R stehendes Halogen ist insbesondere Fluor, Chlor und Brom, wobei Fluor und Chlor bevorzugt sind.

Alkalisch eliminierbare Substituenten Z¹, die in β-Stellung der Ethylgruppe von Z stehen, sind beispielsweise Halogenatome, wie Chlor und Brom, Estergruppen organischer Carbon- und Sulfonsäuren, wie Alkylcarbonsäuren, ggf. substituierter Benzolcarbonsäuren und ggf. substituierter Benzolsulfonsäuren, wie die Gruppen Alkanoyloxy von 2 bis 5 C-Atomen, hiervon insbesondere Acetyloxy, Benzoyloxy, Sulfbenzoyloxy, Phenylsulfonyloxy und Toluylsulfonyloxy, des weiteren saure Estergruppen anorganischer Säuren, wie der Phosphorsäure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure (Phosphato-, Sulfato- und Thiosulfatgruppen), ebenso Dialkylaminogruppen mit Alkylgruppen von jeweils 1 bis 4 C-Atomen, wie Dimethylamino und Diethylamino.

Z ist bevorzugt Vinyl, β-Chlorethyl und insbesondere bevorzugt β-Sulfatoethyl.

Die Gruppen „Sulfo“, „Carboxy“, „Thiosulfato“, „Phosphato“, und „Sulfato“ schließen sowohl deren Säureform als auch deren Salzform ein. Demgemäß bedeuten Sulfogruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -SO₃M, Thiosulfatgruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -S-SO₃M, Carboxygruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -COOM, Phosphatgruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OPO₃M₂ und Sulfatgruppen Gruppen entsprechend der allgemeinen Formel -OSO₃M, jeweils mit M der obengenannten Bedeutung.

Die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) können innerhalb der Bedeutung von Z unterschiedliche faserreaktive Gruppen -SO₂Z besitzen. Insbesondere können die faserreaktiven Gruppen -SO₂Z zum einen Vinylsulfonylegruppen und zum anderen Gruppen -CH₂CH₂Z¹, bevorzugt β-Sulfatoethylsulfonylegruppen, bedeuten. Enthalten die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) teilweise Vinylsulfonylegruppen,

so liegt der Farbstoffes jeweiligen Farbstoffes mit der Vinylsulfonylegruppe bis zu etwa 30 Mol-%, bevorzugt bis zu 10 Mol-%, auf die jeweilige Gesamtfarbstoffmenge, vor.

Für M stehendes Alkali ist insbesondere Lithium, Natrium und Kalium. Bevorzugt steht M für Wasserstoff oder Natrium.

Die Reste R¹ und R² sind bevorzugt Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkylgruppen, (C₁-C₄)-Alkoxygruppen, Sulfo oder Carboxy und besonders bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo.

Die Reste R³ bis R⁶ und R¹² bis R²⁰ sind bevorzugt Wasserstoff, R³ bis R⁶, R¹⁷ und R¹⁸ sind außerdem bevorzugt Sulfo.

Die Reste R⁷ bis R¹⁰ sind bevorzugt Wasserstoff oder Methyl, R⁷ und R⁸ sind bevorzugt auch Phenyl und R⁹ und R¹⁰ sind bevorzugt 2-Sulfoethyl, 2-, 3- oder 4-Sulfophenyl oder R⁹ und R¹⁰ bilden ein cyclisches Ringsystem, das bevorzugt der Formel -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- entspricht.

Beispiele für Gruppen D¹ und D² der allgemeinen Formel (1) und (2) sind 2-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 3-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Carboxy-5-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Chlor-4-

(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Chlor-5-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Brom-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Sulfo-5-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Ethoxy-5-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Methyl-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-(β-Thiosulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-(β-Thiosulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β-Thiosulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-phosphatoethylsulfonyle)-phenyl, 2- oder 3- oder 4-Vinylsulfonyle-phenyl, 2-Sulfo-4-vinylsulfonyle-phenyl, 2-Chlor-4-(β-chlorethylsulfonyle)-phenyl, 2-Chlor-5-(β-chlorethylsulfonyle)-phenyl, 3- oder 4-(β-Acetoxyethylsulfonyle)-phenyl, 6- oder 8-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-naphth-2-yl, 6-

(β-Sulfatoethylsulfonyle)-1-sulfo-naphth-2-yl und 8-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-δ-sulfo-naphth-2-yl, hiervon bevorzugt sind 3-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Sulfo-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Methoxy-5-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2,5-Dimethoxy-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl, 2-Methoxy-5-methyl-4-(β-Sulfatoethylsulfonyle)-phenyl und 3- oder 4-Vinylsulfonyle-phenyl und 3- oder 4-Vinylsulfonyle-

phenyl, oder D' oder D² entsprechen einer Gruppe der allgemeinen Formeln (3) oder (9), wobei R⁵ bis R⁷ und R¹² bis R¹⁴ die oben beschriebenen Bedeutungen besitzen.

5 Im Falle, daß D' oder D² für eine Gruppe der allgemeinen Formel (2) steht, steht die Bindung, die zur Diazogruppe führt bevorzugt in β -Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

10 Im Falle, daß A für Phenylen und X³ für -SO₂Z stehen, steht die SO₂Z-Gruppe bevorzugt in meta- oder para-Stellung zum Stickstoffatom. In der Gruppe der allgemeinen Formel (9) steht die Carbonamid-Gruppe bevorzugt in para- oder meta-Position zur Diazogruppe. Im Falle, daß A für Naphthylen steht, steht die Bindung, die zum Stickstoffatom führt, bevorzugt in β -Stellung an den Naphthalinkern gebunden.

15 Beispiele für A stehende Substituenten sind insbesondere 1,2-Phenylen, 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Chlor-1,4-phenylen, 2-Chlor-1,5-phenylen, 2-Brom-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Sulfo-1,5-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2-Ethoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 2-Methyl-1,4-phenylen, 2,6-Naphthylen, 2,8-Naphthylen, 1-Sulfo-2,6-naphthylen, 6-Sulfo-2,8-naphthylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen.

Besonders bevorzugt steht A für 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen oder 1,2-Ethylen und 1,3-Propylen, wobei im Falle der beiden zuletzt genannten Alkylengruppen der Rest R¹² bevorzugt Phenyl und 2-Sulfophenyl bedeutet.

k bedeutet bevorzugt die Zahl 2 oder 3.

30 W ist bevorzugt 1,3-Phenylen, 1,4-Phenylen, 2-Sulfo-1,4-phenylen, 2-Methoxy-1,5-phenylen, 2,5-Dimethoxy-1,4-phenylen, 2-Methoxy-5-methyl-1,4-phenylen, 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen.

Beispiele für Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) sind unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, 3-Sulfophenoxy, 4-Sulfophenoxy, Methylmercapto, Cyanamido, Amino, Methylamino, Ethylamino, Morpholino, Piperidino, Phenylamino, 5 Methylphenylamino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 2,4-Disulfophenylamino, 2,5-Disulfophenylamino, 2-Sulfoethylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, Pyridino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 2-(2-Sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Carboxy-5-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Chlor-4-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Brom-4-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-4-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Sulfo-5-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2,5-Dimethoxy-4-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methoxy-5-methyl-4-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-Methyl-4-(2-sulfoethylsulfonyl)-phenylamino, 2-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-3-(vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Ethyl-4-(vinylsulfonyl)-phenylamino, 6-(2-Sulfoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 8-(2-Sulfoethylsulfonyl)-naphth-2-ylamino, 3-(2-(2-Sulfoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(2-Sulfoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-(Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(2-(Vinylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Methyl-2-(2-sulfoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(N-Phenyl-2-(2-sulfoethylsulfonyl)-ethylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfoethylsulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(2-Sulfoethylsulfonyl)-propylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfoethylsulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(3-(2-sulfoethylsulfonyl)-propyl)-amino.

Bevorzugt stehen die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, N-Methyl-2-sulfoethylamino, 3-Carboxypyridino, 4-Carboxypyridino, 3-Carbamoylpyridino, 4-Carbamoylpyridino, 3-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(3-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 4-(4-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(3-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, 3-(4-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylcarbamoyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfoethoxysulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfoethoxysulfonyl)-ethyl)-amino.

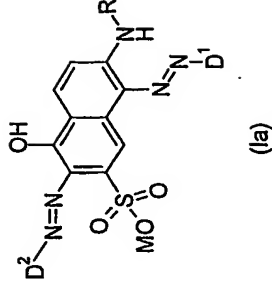
Besonders bevorzugt stehen die Gruppen Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander für Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylamino, (Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfoethoxysulfonyl)-ethyl)-amino, N-Phenyl-N-(2-(2-sulfoethoxysulfonyl)-ethyl)-amino.

Beispiele für die Gruppe Z² sind 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl, 4,5-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4-fluor-pyrimidin-6-yl, 2,4,5-Trichlor-pyrimidin-6-yl, 4,5-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 2,4-Dichlor-pyrimidin-6-yl, 4-Fluor-pyrimidin-6-yl, 4-Chlor-pyrimidin-6-yl, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen Beispielen für Q¹ und Q² oder 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl.

Bevorzugt bedeutet Z² 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 4,6-Difluor-pyrimidin-2-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-4,6-difluor-pyrimidin-2-yl oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen bevorzugten Gruppen Q¹ und Q².

Besonders bevorzugt steht Z² für 2,4-Difluor-pyrimidin-6-yl, 5-Chlor-2,4-difluor-pyrimidin-6-yl, oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (5) mit den oben angegebenen besonders bevorzugten Gruppen Q¹ und Q².

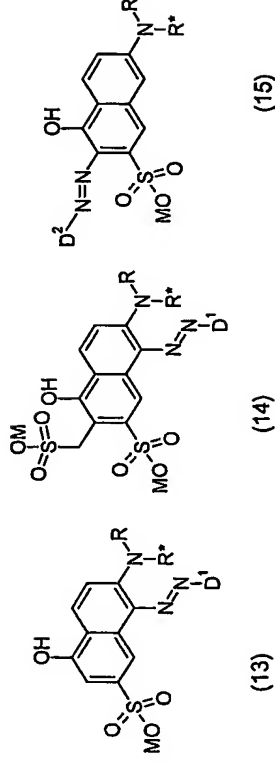
5 Bevorzugte Farbstoffe entsprechen der allgemeinen Formel (1a)



In der allgemeinen Formel (1a) haben D¹, D², M und R die obengenannten Bedeutungen.

Optional können die erfindungsgemäßen Farbstoffmischungen außerdem einen oder mehrere Monoazofarbstoffe der allgemeinen Formeln (13), (14) oder (15) in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, enthalten,

15



worin D¹, D², R, R* und M die obengenannten Bedeutungen haben. Besonders bevorzugt steht R* für Wasserstoff.

20

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe können als Präparation in fester oder in flüssiger (gelöster) Form vorliegen. In fester Form enthalten sie so weit erforderlich die bei wasserlöslichen und insbesondere faserreaktiven Farbstoffen

üblichen Elektrolytsalze, wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Natriumsulfat, und können desweiteren die in Handelsfarbstoffen üblichen Hilfsmittel enthalten, wie Puffersubstanzen, die einen pH-Wert in wäßriger Lösung zwischen 3 und 7 einzustellen vermögen, wie Natriumacetat, Natriumcitrat, Natriumborat,

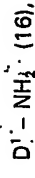
- 5 Natriumhydrogencarbonat, Natriumdihydrogenphosphat und Dinatriumhydrogenphosphat, außerdem Färbemittel, Entstaubungsmittel und geringe Mengen an Sikkativen; falls sie in flüssiger, wäßriger Lösung (einschließlich des Gehaltes von Verdickungsmitteln, wie sie bei Druckpasten üblich sind) vorliegen, können sie auch Substanzen enthalten, die die Haltbarkeit dieser Präparationen gewährleisten, wie beispielsweise schimmelverhütende Mittel.

In fester Form liegen die erfindungsgemäßen Farbstoffe im allgemeinen als elektrolytsalzhaltige Pulver oder Granulate (im nachfolgenden allgemein als Präparation bezeichnet) mit gegebenenfalls einem oder mehreren der obengenannten Hilfsmittel vor. In den Präparationen sind die Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) zu 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die enthaltene Präparation, enthalten. Die Puffersubstanzen liegen in der Regel in einer Gesamtmenge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf die Präparation, vor.

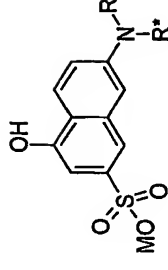
Sofern die erfindungsgemäßen Farbstoffe in wäßriger Lösung vorliegen, so beträgt der Gesamtfarbstoffgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bis zu etwa 50 Gew.-%, wie beispielsweise zwischen 5 und 50 Gew.-%, wobei der Elektrolytsalzgehalt in diesen wäßrigen Lösungen bevorzugt unterhalb 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Lösung, beträgt; die wäßrigen Lösungen (Flüssigpräparationen) können die erwähnten Puffersubstanzen in der Regel in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bevorzugt bis zu 2 Gew.-%, enthalten.

Farbstoffe der allgemeinen Formeln (13), (14) und (15) werden teilweise während der Synthese von Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) gebildet.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe lassen sich beispielsweise herstellen, indem man ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (16)

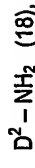


- worin D^1 wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in erster Stufe mit einer wässrigen Lösung oder Suspension eines Äquivalents einer Kupplungskomponente gemäß der allgemeinen Formel (17)



(17)

- 10 worin R , R^* und M wie oben angegeben definiert sind, in saurem Medium zu einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (13) umgesetzt und anschließend ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (18)



15

worin D^2 wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in zweiter Stufe mit dem in erster Stufe erhaltenen Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) koppelt.

20

Für den Fall, daß die Gruppen D^1 und D^2 gemäß der allgemeinen Formeln (I) die gleiche Bedeutung besitzen, kann die Herstellung erfolgen, indem man zwei Äquivalente eines Amins der allgemeinen Formel (16), worin D^1 wie oben angegeben definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und zuerst in saurem Medium mit einem Äquivalent einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (17) zu einem Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) umgesetzt und anschließend durch Erhöhung des pH-Wertes die Zweikupplung zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I), worin die Gruppen D^1 und D^2 gleiche Bedeutung besitzen, durchführt.

25

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sind in an und für sich bekannter Weise durch Aussalzen beispielsweise mit Kochsalz oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen isoliert.

5 Es können auch die bei der Synthese der Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) anfallende Lösungen, ggf. nach Zusatz einer Puffersubstanz und ggf. nach Konzentrierung, direkt als Flüssigpräparationen der färbischen Verwendung zugeführt werden.

10 Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), die neben β -Chloroethylsulfonyl oder β -Thioisulfoethylsulfonyl oder β -Sulfoisulfoethylsulfonyl-Gruppen auch Vinylsulfonylgruppen als reaktive Reste haben, können nicht nur ausgehend von entsprechend substituierten Vinylsulfonyl-Anilinen oder Naphthylaminen synthetisiert werden, sondern auch durch Umsetzung der Farbstoffe der allgemeinen Formel (I),
15 worin Z für β -Chloroethyl, β -Thioisulfoethyl, oder β -Sulfoisulfoethyl steht, mit einer für den gewünschten Anteil erforderlichen Menge an Alkali und Überführung der genannten β -substituierten Ethylsulfonylgruppen in Vinylsulfonylgruppen, erhalten werden. Diese Überführung erfolgt in einer dem Fachmann geläufigen Art und Weise.

20 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) besitzen wertvolle anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppenhaltigen Materialien, beispielsweise in Form von Flächengebilden, wie Papier und Leder oder von Folien, wie beispielsweise aus Polyamid, oder in der Masse, wie beispielsweise von Polyamid und Polyurethan, insbesondere aber von diesen Materialien in Faserform verwendet. Auch können die bei der Synthese anfallenden Lösungen der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I), gegebenenfalls nach Zusatz einer Puffersubstanz, gegebenenfalls auch nach Aufkonzentrieren oder Verdünnen, direkt als
30 Flüssigpräparation der färbischen Verwendung zugeführt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft somit auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) zum Färben oder Bedrucken dieser Materialien bzw. Verfahren zum Färben oder Bedrucken solcher

Materialien und für sich üblichen Verfahrensweisen, bei welchen man die erfindungsgemäßen Farbstoffe als Farbmittel einsetzt. Bevorzugt kommen die Materialien in Form von Fasermaterialien zur Anwendung, insbesondere in Form von Textilfasern, wie Geweben oder Garnen, wie in Form von Strängen oder Wickelkörpern.

5 Hydroxygruppenhaltige Materialien sind solche natürlichen oder synthetischen Ursprungs, wie beispielsweise Cellulosefasermaterialien oder deren Regeneratprodukte und Polyvinylalkohole. Cellulosefasermaterialien sind vorzugsweise Baumwolle, aber auch andere Pflanzenfasern, wie Leinen, Hanf, Jute und Ramiefasern; regenerierte Cellulosefasern sind beispielsweise Zellwolle und Viskosekunstseide sowie chemisch modifizierte Cellulosefasern, wie aminierte Cellulosefasern oder Fasern, wie sie beispielsweise in WO 96/37641 und WO 96/37642 sowie in EP-A-0 538 785 und EP-A-0 692 559 beschrieben sind.

15 Carbonamidgruppenhaltige Materialien sind beispielsweise synthetische und natürliche Polyamide und Polyurethane, insbesondere in Form von Fasern, beispielsweise Wolle und andere Tierhaare, Seide, Leder, Polyamid-6,6, Polyamid-6, Polyamid-11 und Polyamid-4.

20 Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) lassen sich auf den genannten Substraten, insbesondere auf den genannten Fasermaterialien, nach den für wasserlösliche, insbesondere nach den für faserreaktive Farbstoffe bekannten Anwendungstechniken applizieren und fixieren. So erhält man mit ihnen auf Cellulosefasern nach den Ausziehverfahren sowohl aus kurzer als auch aus langer Flotte, beispielsweise im Verhältnis Ware zu Flotte von 1 : 5 bis 1 : 100, bevorzugt 1 : 6 bis 1 : 30, unter Verwendung von verschiedensten säurebindenden Mitteln und gegebenenfalls neutralen Salzen soweit erforderlich, wie Natriumchlorid oder Natriumsulfat, Färbungen mit sehr guten Farbausbeuten. Man färbt bevorzugt in wässrigem Bad bei Temperaturen zwischen 40 und 105°C, gegebenenfalls bei einer Temperatur bis zu 130°C unter Druck, bevorzugt jedoch bei 30 bis 95°C, insbesondere 45 bis 65°C, und gegebenenfalls in Gegenwart von üblichen Färbereihilfsmitteln. Man kann dabei so vorgehen, daß man das Material in das warme Bad einbringt und dieses allmählich auf die gewünschte Färbetemperatur

erwärmt und den Färbeprozess bei dieser Temperatur zu Ende führt, bis das Ausziehen der Farbstoffe beschleunigenden Neutralsalze können dem Bade gewünschtenfalls auch erst nach Erreichen der eigentlichen Färbetemperatur zugesetzt werden.

5

Nach den Klotzverfahren werden auf Cellulosefasern ebenfalls ausgezeichnete Farbausbeuten und ein sehr guter Farbaufbau erhalten, wobei durch Verweilen bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, beispielsweise bis zu etwa 60°C, oder in kontinuierlicher Färbeweise, beispielsweise mittels eines Pad-Dry-Pad-Steam-Verfahrens, durch Dämpfen oder mit Trockenhitze in üblicher Weise fixiert werden kann.

10

Ebenfalls nach den üblichen Druckverfahren für Cellulosefasern, die einphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit einer Natriumbicarbonat oder ein anderes säurebindendes Mittel enthaltenden Druckpaste und anschließendes Dämpfen bei 100 bis 103°C, oder zweiphasig, beispielsweise durch Bedrucken mit neutraler oder schwach saurer Druckfarbe und anschließendem Fixieren entweder durch Hindurchführen durch ein heißes elektrolytisches alkalisches Bad oder durch Überklotzen mit einer alkalischen elektrolytischen Klotzflotte und anschließendem Verweilen oder Dämpfen oder Behandlung mit Trockenhitze des alkalisch überklotzten Materials, durchgeführt werden können, erhält man farbstarke Drucke mit gutem Stand der Konturen und einem klaren Weißfond. Der Ausfall der Drucke ist von wechselnden Fixierbedingungen nur wenig abhängig.

20

Bei der Fixierung mittels Trockenhitze nach den üblichen Thermofixierverfahren verwendet man Heißluft von 120 bis 200°C. Neben dem üblichen Wasserdampf von 101 bis 103°C kann auch überhitzter Dampf und Druckdampf von Temperaturen bis zu 160°C eingesetzt werden.

25

Die säurebindenden und die Fixierung der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) auf den Cellulosefasern bewirkenden Mittel sind beispielsweise wasserlösliche basische Salze der Alkalimetalle und ebenfalls Erdalkalimetalle von anorganischen oder organischen Säuren oder Verbindungen, die in der Hitze Alkali freisetzen, des weiteren Alkalisilicate. Insbesondere sind die

Alkalimetalle und Alkalimetallsalze von schwachen bis mittelstarken anorganischen oder organischen Säuren zu nennen, wobei von den Alkaliverbindungen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumverbindungen gemeint sind. Solche säurebindenden Mittel sind beispielsweise Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumbicarbonat, Natriumbicarbonat, Kaliumcarbonat, Natriumformiat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumdihydrogenphosphat, Natriumtrichloracetat, Trinatriumphosphat oder Wasserglas oder Mischungen derselben, wie beispielsweise Mischungen aus Natronlauge und Wasserglas.

5

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich auf den Cellulosefasermaterialien bei Anwendung in den Färb- und Druckverfahren durch eine hervorragende Farbstärke aus, die teilweise auch in Gegenwart keiner oder nur sehr geringer Alkali- oder Erdalkaliverbindungen erreicht werden kann. In diesen speziellen Fällen benötigt man beispielsweise für eine geringe Farbtiefe kein Elektrolytsalz, für eine mittlere Farbtiefe nicht mehr als 5g/l an Elektrolytsalz und für große Farbtiefen nicht mehr als 10 g/l an Elektrolytsalz. Eine geringe Farbtiefe bezeichnet hierbei den Einsatz von 2 Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat, eine mittlere Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 2 bis 4 Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat und eine große Farbtiefe bezeichnet den Einsatz von 4 bis 10-Gew.-% Farbstoff bezogen auf das zu färbende Substrat.

15

Die mit den erfindungsgemäßen Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) erhältlichen Färbungen und Drucke besitzen klare Nuancen; insbesondere weisen die Färbungen und Drucke auf Cellulosefasermaterialien eine gute Lichtechtheit und insbesondere gute Naßechtheiten, wie Wasch-, Walk-, Wasser-, Seewasser-, Überfärb- und saure sowie alkalische Schweißechtheiten, desweiteren eine gute Plissierechtheit, Bügelechtheit und Reibechtheit auf. Weiterhin zeigen die Cellulosefärbungen nach der üblichen Nachbehandlung durch Spülen zur Entfernung von nicht fixierten Farbstoffanteilen ausgezeichnete Naßechtheiten, zumal sich nicht fixierte Farbstoffanteile wegen ihrer guten Kaltwasserlöslichkeit leicht auswaschen lassen.

30

Des weiteren können die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) auch für das faserreaktive Färben von Wolle Verwendung finden. Auch läßt sich

filzfri oder filzarm ausgerüstete Wolle (vgl. beispielsweise H. J. Cantow, *Handbuch der Textilchemie*, Springer-Verlag, 3. Auflage (1972), S. 295-299, in dem auch andere die Ausrüstung nach dem sogenannten Hercosett-Verfahren (S. 298); J. Soc. Dyers and Colorists 1972, 93-99, und 1975, 33-44) mit sehr guten Echtheitseigenschaften färben. Das Verfahren des Färbens auf Wolle erfolgt hierbei in üblicher und bekannter Färbeweise aus saurem Milieu. So kann man beispielsweise dem Färbbad Essigsäure und/oder Ammoniumsulfat oder Essigsäure und Ammoniumacetat oder Natriumacetat zufügen, um den gewünschten pH-Wert zu erhalten. Um eine brauchbare Egalität der Färbung zu erreichen, empfiehlt sich ein Zusatz an üblichen Egalisierungsmitteln, wie beispielsweise auf Basis eines Umsetzungsproduktes von Cyanurchlorid mit der dreifach molaren Menge einer Aminobenzolsulfonsäure und/oder einer Aminonaphthalinsulfonsäure oder auf Basis eines Umsetzungsproduktes von beispielsweise Stearylamin mit Ethylenoxid. So werden beispielsweise die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) bevorzugt zunächst aus saurem Färbbad mit einem pH von etwa 3,5 bis 5,5 unter Kontrolle des pH-Wertes dem Ausziehprozeß unterworfen und der pH-Wert sodann, gegen Ende der Färbezeit, in den neutralen und gegebenenfalls schwach alkalischen Bereich bis zu einem pH-Wert von 8,5 verschoben, um besonders zur Erzielung von hohen Farbtiefen die volle reaktive Bindung zwischen den Farbstoffen und der Faser herbeizuführen. Gleichzeitig wird der nicht reaktiv gebundene Farbstoffanteil abgelöst.

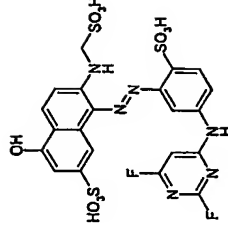
Die hier beschriebene Verfahrensweise gilt auch zur Herstellung von Färbungen auf Fasermaterialien aus anderen natürlichen Polyamiden oder aus synthetischen Polyamiden und Polyurethanen. In der Regel wird das zu färbende Material bei einer Temperatur von etwa 40°C in das Bad eingebracht, dort einige Zeit darin bewegt, das Färbbad dann auf den gewünschten schwach sauren, vorzugsweise schwach essigsauren, pH-Wert nachgestellt und die eigentliche Färbung bei einer Temperatur zwischen 60 und 98°C durchgeführt. Die Färbungen können aber auch bei Siedetemperatur oder in geschlossenen Färbearparaturen bei Temperaturen bis zu 106°C ausgeführt werden. Da die Wasserlöslichkeit der erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) sehr gut ist, lassen sie sich auch mit Vorteil bei üblichen kontinuierlichen Färbverfahren einsetzen. Die Farbstärke der erfindungsgemäßen Farbstoffe ist sehr hoch.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der allgemeinen Formel (I) liefern auf den genannten Fasermaterialien, bevorzugt Fasermaterialien, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

- 5 Die nachstehenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Teile sind Gewichtsteile, die Prozentangaben stellen Gewichtsprozent dar, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile beziehen sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter. Die in den Beispielen formelmäßig beschriebenen Verbindungen sind in Form der freien Säuren geschrieben, im allgemeinen werden sie in Form ihrer Salze, vorzugsweise Natrium- oder Kaliumsalze, hergestellt und isoliert und in Form ihrer Salze zum Färben verwendet werden. Die in den nachfolgenden Beispielen, insbesondere Tabellenbeispielen, genannten Ausgangsverbindungen können in Form der freien Säure oder ebenso in Form ihrer Salze, vorzugsweise Alkalimetallsalze, wie Natrium- oder Kaliumsalze, in die Synthese eingesetzt werden. Die angegebenen UV/Vis Absorptionsmaxima wurden in Wasser als Lösungsmittel bestimmt.

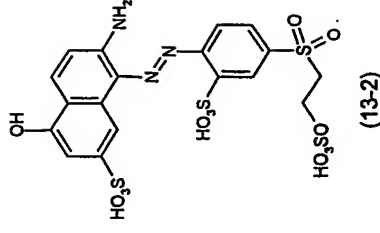
Beispiel 1

- a) 302 Teile des durch Kondensation von 134 Teilen 2,4,6 -Trifluor-pyrimidin mit 188 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure erhaltenen Produkts werden in 2500 Teilen Eiswasser und 350 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 175 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung bei 5°C diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidoschwefelsäure gibt man hierzu 333 Teile 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-sulfonsäure, die durch Umsetzung von 239 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure mit 147 Teilen Formaldehyd- natriumbisulfit in wässrigem Medium bei pH 5,5 - 6 und 40 - 50°C hergestellt wurde, und kuppelt bei 5 - 10°C und einem pH-Wert kleiner 1,5 zu einem rotorangefarbenen Monoazofarbstoff der Formel (13-1).



(13-1)

Lösung (pH 5-6) und kuppelt bei 5 - 10°C und einem pH-Wert kleiner 1,3 zu einem roten Diazofarbstoff der Formel (13-2).



5

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 302 Teile des durch Kondensation von 134 Teilen 2,4,6-Trifluor-pyrimidin mit 188 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure erhaltenen Produkts in 3000 Teilen Wasser suspendiert und mit 175 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung versetzt. Diese Mischung tropft man zu einer Vorlage aus 1000 Teilen Eis und 330 Teilen 30%-iger Salzsäure und rührt bis zur vollständigen Diazotierung bei 10°C nach. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazosuspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung des Monoazofarbstoffs (13-2) aus a) gepumpt, wobei gleichzeitig unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 - 6 eingestellt und gehalten wird.

15

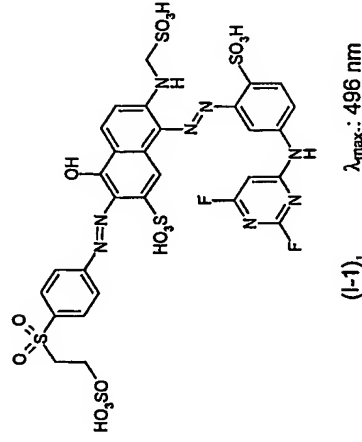
Der nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene scharlachrote Diazofarbstoff der Formel (I-2) kann, ggf. nach Entsalzung der Reaktionslösung, durch Eindampfen im Vakuum isoliert werden.
Der erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoff färbt Baumwolle in scharlachroten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

20

b) In einem zweiten, separaten Reaktionsgefäß werden 281 Teile (β-Sulfaetoethylsulfonyl)-anilin in 700 Teilen Eiswasser und 180 Teilen 30%-iger Salzsäure suspendiert und durch Zutropfen von 174 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung diazotiert. Anschließend wird der Nitritüberschuß mit Amidosulfonsäurelösung entfernt und die erhaltene Diazo-Suspension nach beendeter erster Kupplung zur Lösung des Monoazofarbstoffs (13-1) aus a) gepumpt, wobei gleichzeitig unterhalb 25°C mit Natriumcarbonat pH 5 - 6 eingestellt und gehalten wird.

5 Der nach beendeter zweiter Kupplungsreaktion entstandene scharlachrote Diazofarbstoff der Formel (I-1) kann durch Sprühtrocknung bzw. Eindampfen im Vakuum oder durch Aussalzen mit Natrium- oder Kaliumchlorid isoliert werden. Alternativ kann die erhaltene Farbstofflösung auch durch Zusatz eines Phosphat-Puffers bei pH 5,5 - 6 gepuffert und durch weitere Verdünnung bzw. Konzentration als Flüssigmarke bestimmter Stärke eingestellt werden.

10 Der erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoff färbt Baumwolle in scharlachroten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.

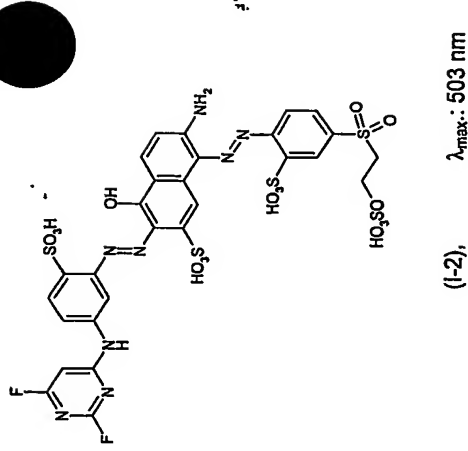


20

Beispiel 2

a) 361 Teile 2-Amino-5-(β-sulfaetoethylsulfonyl)-benzolsulfonsäure werden in einer Mischung aus 1500 Teilen Wasser und 300 Teilen konz. Schwefelsäure suspendiert und durch Zutropfen von 175 Teilen 40%-iger Natriumnitritlösung bei 10°C diazotiert. Nach Entfernung des Nitritüberschusses mit Amidoschwefelsäure gibt man hierzu 239 Teile 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-sulfonsäure in Form einer wässrigen

25



5

Beispiel 3

336,5 Teile des durch Kondensation von 168,5 Teilen 5-Chlor-2,4,6-trifluor-pyrimidin mit 188 Teilen 2,4-Diaminobenzolsulfonsäure erhaltenen Produkts werden analog

Beispiel 1a) bzw. 2b) diazotiert und nach Entfernung des Nitritüberschusses mit

10 Amidoschwefelsäure mit 166,5 Teilen 4-Hydroxy-7-(sulfomethyl-amino)-naphthalin-2-

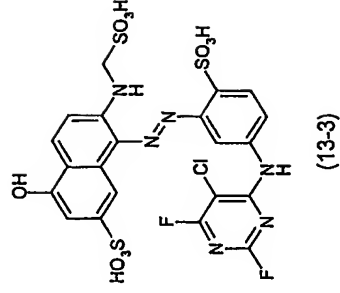
sulfonsäure, die durch Umsetzung von 119,5 Teilen 7-Amino-4-hydroxy-naphthalin-2-

sulfonsäure mit 74 Teilen Formaldehydnatriumsulfit in wässrigem Medium bei pH

5,5 - 6 und 40 - 50°C hergestellt wurden, versetzt und in erster Stufe bei 5 - 10°C und

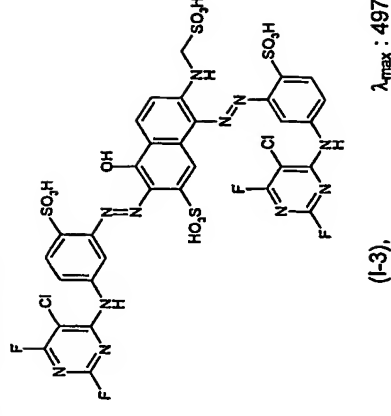
einem pH-Wert kleiner 1,5 zu einem rotorangefarbenen Monoazofarbstoff der Formel

15 (13-3) gekuppelt.



Nach beendeter Kupplung zum Monoazofarbstoff (13-3) wird unterhalb 25°C mit Natriumhydroxid bei pH 5 - 6 eingestellt und bis zur beendeten zweiten Kupplungsreaktion gehalten. Der so entstandene scharlachrote Disazofarbstoff der Formel (I-3) kann durch Eindampfen im Vakuum isoliert werden.

5 Der erhaltene, erfindungsgemäße Farbstoff färbt Baumwolle in scharlachroten Tönen mit guten Allgemeinechtheiten.



10

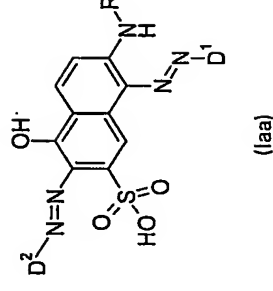
Beispiele 4 bis 70

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße

Farbstoffe der allgemeinen Formel (Iaa). Die Farbstoffe liefern nach den für







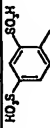

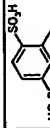

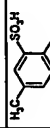

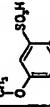
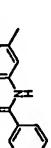
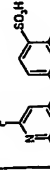

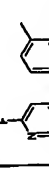

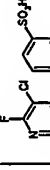

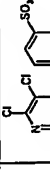



Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle,



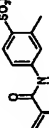


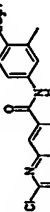

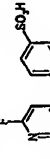


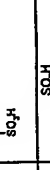



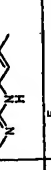



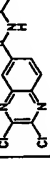

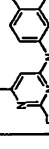
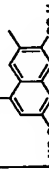
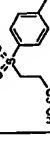
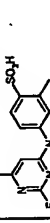
15 scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.



20

Farbstoffe gemäß Beispiel 1 oder 2

Beispiel	D ¹	D ²	R
4			CH ₂ -SO ₃ H
5			CH ₂ -SO ₃ H
6			CH ₂ -SO ₃ H
7			H
8			H
9			H
10			CH ₂ -SO ₃ H
11			H
12			CH ₂ -SO ₃ H
13			CH ₂ -SO ₃ H
14			H
15			CH ₂ -SO ₃ H

Beispiel	D ¹	D ²	R
16			CH ₂ -SO ₃ H
17			CH ₂ -SO ₃ H
18			CH ₂ -SO ₃ H
19			CH ₂ -SO ₃ H
20			H
21			H
22			CH ₂ -SO ₃ H
23			CH ₂ -SO ₃ H
24			H
25			H
26			CH ₂ -SO ₃ H
27			H

Beispiel	D ¹	D ²	R
28			H
29			CH ₂ -SO ₃ H
30			H
31			CH ₂ -SO ₃ H
32			CH ₂ -SO ₃ H
33			CH ₂ -SO ₃ H
34			CH ₂ -SO ₃ H
35			CH ₂ -SO ₃ H
36			CH ₂ -SO ₃ H
37			H
38			H
39			CH ₂ -SO ₃ H
40			CH ₂ -SO ₃ H

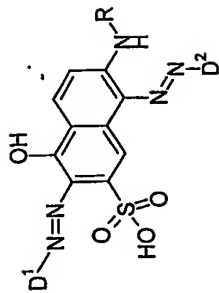
Beispiel	D ¹	D ²	R
41			CH ₂ -SO ₃ H
42			CH ₂ -SO ₃ H
43			CH ₂ -SO ₃ H
44			CH ₂ -SO ₃ H
45			H
46			H
47			CH ₂ -SO ₃ H
48			H
49			CH ₂ -SO ₃ H
50			H
51			CH ₂ -SO ₃ H

Beispiel	D ¹	D ²	R
52			CH ₂ -SO ₃ H
53			H
54			H
55			H
56			H
57			CH ₂ -SO ₃ H
58			CH ₂ -SO ₃ H
59			H
60			CH ₂ -SO ₃ H
61			CH ₂ -SO ₃ H
62			CH ₂ -SO ₃ H
63			H

Beispiel	D ¹	D ²	R
64			H
65			CH ₂ -SO ₃ H
66			CH ₂ -SO ₃ H
67			H
68			CH ₂ -SO ₃ H
69			H
70			CH ₂ -SO ₃ H

Beispiele 71 bis 82

Die nachfolgenden Tabellenbeispiele beschreiben weitere erfindungsgemäße Farbstoffe der allgemeinen Formel (Ia). Die Farbstoffe liefern nach den für Reaktivfarbstoffen üblichen Färbemethoden, beispielsweise auf Baumwolle, scharlachrote bis braunrote Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten.



(lab)

Farbstoffe gemäß Beispiel 3:

Beispiel	D ¹ gleich D ²	R
71		CH ₂ -SO ₃ H
72		H
73		CH ₂ -SO ₃ H
74		CH ₂ -SO ₃ H
75		H
76		CH ₂ -SO ₃ H
77		H
78		CH ₂ -SO ₃ H
79		H

5

Beispiel	D ¹ gleich D ²	R
80		H
81		CH ₂ -SO ₃ H
82		H

Anwendungsbeispiel 1

2 Teile eines gemäß Beispiel 1 - 3 erhaltenen Farbstoffs und 50 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile

Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls

1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbbad gibt man 100 g eines

Baumwollgewebes. Die Temperatur des Färbekades wird zunächst 10 Minuten bei

25°C gehalten, dann in 30 Minuten auf Endtemperatur (40-80°C) erhöht und diese

Temperatur weitere 60-90 Minuten gehalten. Danach wird die gefärbte Ware

zunächst 2 Minuten mit Trinkwasser und anschließend 5 Minuten mit E-Wasser

gespült. Man neutralisiert die gefärbte Ware bei 40°C in 1000 Teilen einer wässrigen

Lösung, die 1 Teil einer 50%-igen Essigsäure enthält, während 10 Minuten. Mit E-

Wasser wird bei 70°C nachgespült und dann 15 Minuten mit einem Waschmittel

kochend geseift, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält eine farbstärke

scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

15

Anwendungsbeispiel 2

2 Teile eines gemäß Beispiel 3, 43, 44, 47, 48 oder 68 erhaltenen Farbstoffs werden

in 999 Teilen Wasser gelöst und 5 Teile Natriumcarbonat, 0,7 Teile Natriumhydroxyd

(in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines

Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbbad gibt man 100 g eines

Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in Anwendungsbeispiel 1

angegeben. Man erhält eine farbstärke scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr

guten Echtheitseigenschaften.

20

25

Anwendungsbeispiel 3

4 Teile eines gemäß Beispiel 3, 43, 44, 47, 48 oder 68 erhaltenen Farbstoffs und 5 Teile Natriumchlorid werden in 999 Teilen Wasser gelöst, 7 Teile Natriumcarbonat,

5 0,7 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbbad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in

Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine farbstarke scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

0

Anwendungsbeispiel 4

8 Teile eines gemäß Beispiel 3, 43, 44, 47, 48 oder 68 erhaltenen Farbstoffs und 10 Teile Natriumchlorid werden in 997 Teilen Wasser gelöst, 10 Teile Natriumcarbonat,

5 1,3 Teile Natriumhydroxyd (in Form einer 32,5%-igen wässrigen Lösung) und gegebenenfalls 1 Teil eines Benetzungsmittels zugesetzt. In dieses Färbbad gibt man 100 g eines Baumwollgewebes. Die weitere Bearbeitung erfolgt wie in

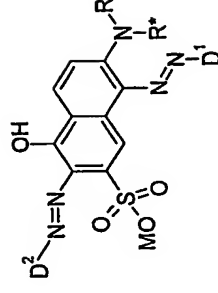
Anwendungsbeispiel 1 angegeben. Man erhält eine scharlachrote bis braunrote Färbung mit sehr guten Echtheitseigenschaften.

20

Patentansprüche

1. Reaktivfarbstoffe gemäß der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

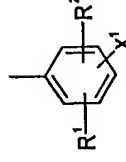
5



(I)

worin

10 D¹ und D² unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (1)



(1)

bedeuten, worin

R¹ und R² unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-

15

Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind und

X¹ für Wasserstoff oder eine Gruppe der Formel -SO₂-Z steht, wobei

Z -CH=CH₂, -CH₂CH₂Z¹ oder Hydroxy bedeutet,

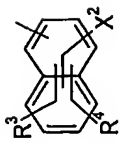
20

worin

Z¹ Hydroxy oder eine unter Alkaliwirkung abspaltbare Gruppe ist; oder

D¹ und D² bedeuten unabhängig voneinander eine Naphthylgruppe der

25 allgemeinen Formel (2)

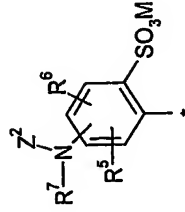


(2)

worin

5 R^3 und R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Cyano, Nitro, Amido, Ureido oder Halogen sind; und X^2 eine der Bedeutungen von X^1 hat; oder

D^1 und D^2 sind unabhängig voneinander eine Gruppe der allgemeinen Formel (3)



(3)

worin

10 R^5 und R^6 unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R^1 und R^2 haben;

15 R^7 ist Wasserstoff, (C₁-C

eine Polymethylengruppe der allgemeinen Formel

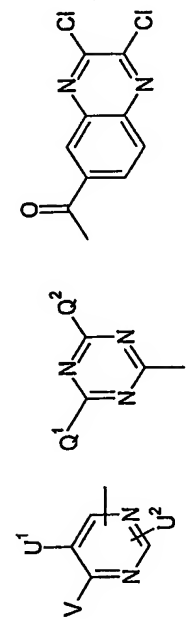


5 worin
 k eine ganze Zahl größer 1 ist und
 R¹⁹ und R²⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Cyano, Amido, Halogen oder Aryl sind; und
 X³ eine der Bedeutungen von X¹ hat; und

10 R, R* unabhängig voneinander Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder Sulfomethyl sind; und

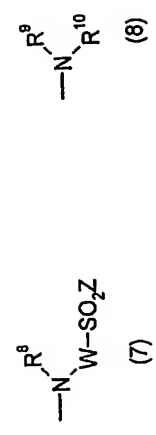
15 M Wasserstoff, ein Alkalimetall oder ein Äquivalent eines Erdalkalimetalls bedeutet, mit der Maßgabe, dass die Farbstoffe der allgemeinen Formeln (I) mindestens eine faserreaktive heterocyclische Gruppe der allgemeinen Formel enthalten.

20 2. Reaktivfarbstoffe gemäß Anspruch 1, worin Z² für eine Gruppe der allgemeinen Formel (4) oder (5) oder (6) steht,



25 worin
 V Fluor oder Chlor bedeutet;
 U¹, U² unabhängig voneinander Fluor, Chlor oder Wasserstoff sind; und
 Q¹, Q² unabhängig voneinander Chlor, Fluor, Cyanamido, Hydroxy, (C₁-C₆)-Alkoxy, Phenoxy, Sulfophenoxy, Mercapto, (C₁-C₆)-Alkylmercapto, Pyridino, Carboxypyridino, Carbamoylpyridino

oder eine Gruppe der allgemeinen Formel (7) oder (8) bedeuten



5 worin
 R⁹ Wasserstoff oder (C₁-C₆)-Alkyl, Sulfo-(C₁-C₆)-Alkyl, oder Phenyl ist, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Sulfo, Halogen, Carboxy, Acetamido, Ureido substituiert ist;
 R⁹ und R¹⁰ haben unabhängig voneinander eine der Bedeutungen von R⁸, oder bilden ein cyclisches Ringsystem der Formel -(CH₂)_j- wobei j 4 oder 5 bedeutet, oder alternativ -(CH₂)₂-E-(CH₂)₂-, wobei E Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, -NR¹¹ mit R¹¹ = (C₁-C₆)-Alkyl ist;

10 W ist Phenylen, das unsubstituiert oder substituiert ist durch 1 oder 2 Substituenten, wie (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Carboxy, Sulfo, Chlor, Brom, oder ist (C₁-C₄)-Alkylen-Arylen oder (C₂-C₆)-Alkylen, das unterbrochen sein kann durch Sauerstoff, Schwefel, Sulfo, Amino, Carbonyl, Carbonamido, oder ist Phenylen-CONH-Phenylen, das unsubstituiert oder durch (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, Hydroxy, Sulfo, Carboxy, Amido, Ureido oder Halogen substituiert ist, oder ist Naphthylen, das unsubstituiert oder durch eine oder zwei Sulfogruppen substituiert ist; und

15 Z die obengenannte Bedeutung hat.

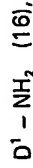
30 3. Reaktivfarbstoffe gemäß Anspruch 1 und 2, wobei die Substituenten R Wasserstoff oder Sulfomethyl und R* Wasserstoff bedeuten.

4. Reaktivfarbstoffe gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten R¹ und R² Wasserstoff, Methyl, Methoxy oder Sulfo, R³ bis R⁶ und R¹² bis R²⁰ Wasserstoff und R³ bis R⁶, R¹⁷ und R¹⁸ außerdem auch Sulfo, R⁷ bis R¹⁰ Wasserstoff oder Methyl, R⁷ und R⁸ auch Phenyl und R⁹ und R¹⁰ auch 2-Sulfoethyl, 2-, 3- oder 4-Sulfophenyl bedeuten, oder R⁹ und R¹⁰ ein cyclisches Ringsystem, das der Formel $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ entspricht, bilden.

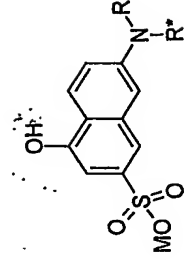
5. Reaktivfarbstoffe gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Z Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfoethoxy bedeutet.

6. Reaktivfarbstoffe gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Q¹ und Q² in der allgemeinen Formel (5) unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Cyanamido, Morpholino, 2-Sulfophenylamino, 3-Sulfophenylamino, 4-Sulfophenylamino, 3-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylamino, 4-(2-Sulfoethoxysulfonyl)-phenylamino, 3-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, 4-(Vinylsulfonyl)-phenylamino, N-Methyl-N-(2-(2-sulfoethoxysulfonyl)-ethyl)-amino oder N-Phenyl-N-(2-(2-sulfoethoxysulfonyl)-ethyl)-amino bedeuten.

7. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (16)

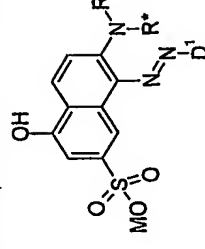


worin D¹ wie in Anspruch 1 angegeben, definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in erster Stufe mit einer wässrigen Lösung oder Suspension eines Äquivalents einer Kupplungskomponente gemäß der allgemeinen Formel (17)



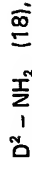
(17)

worin R, R* und M wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind, zu einem Monoazofarbstoff gemäß der allgemeinen Formel (13)



(13)

umsetzt und anschließend ein Äquivalent eines Amins der allgemeinen Formel (18)



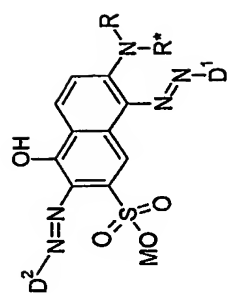
worin D² wie in Anspruch 1 angegeben, definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung in zweiter Stufe mit dem in erster Stufe erhaltenen Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I) kuppelt.

8. Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der allgemeinen Formel (I) gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, für den Fall daß die Gruppen D¹ und D² gemäß der allgemeinen Formeln (I) gleiche Bedeutung besitzen, indem man zwei Äquivalente eines Amins der allgemeinen Formel (16), worin D¹ wie in Anspruch 1 angegeben, definiert ist, in üblicher Weise diazotiert und in erster Stufe mit einem Äquivalent einer Kupplungskomponente der allgemeinen Formel (17) zu einem Monoazofarbstoff der allgemeinen Formel (13) umsetzt und anschließend die Zweitkupplung zum Disazofarbstoff der allgemeinen Formel (I), worin die Gruppen D¹ und D² gleiche Bedeutung besitzen, durchführt.

9. Wässrige Flüssigpräparation, enthaltend einen Farbstoff nach Anspruch 1, bestehend aus einem der Ansprüche 1 bis 8 mit einem Gehalt von 5 - 90 Gew.-%.

10. Verwendung von Reaktivfarbstoffen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9 zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

10



(I)

15

10 worin D¹ und D², R und R*, sowie M die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung zum Färben oder Bedrucken von hydroxy- und/oder carbonamidgruppen-haltigem Fasermaterial.

20

25

30

FASERRELEVANTE AZOFARBSTOFFE, DEREN HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

Reaktivfarbstoffe gemäß der nachstehend angegebenen und definierten allgemeinen Formel (I),

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.